

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-176932

(43)Date of publication of application : 30.10.1992

(51)InLCL

C07C 69/06
B01J 27/08
B01J 31/12
B01J 31/22
B01J 31/24
C07C 68/06

(21)Application number : 56-061358

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1981

(72)Inventor : WATANABE TOMOYA
FUKUOKA SHINSUKE

(54) PREPARATION OF CARBONIC ACID ESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a carbonic acid ester, easily, by the ester exchange of an alkyl carbonate with an aromatic hydroxyl compound using a catalyst containing a non-corrosive and inexpensive lead compound or a phosphine and a chelating agent.

CONSTITUTION: An aryl carbonate and/or alkyl aryl carbonate (e.g. methyl phenyl carbonate) is prepared by the ester-exchange of an alkyl carbonate (e.g. dimethyl carbonate (with an aromatic hydroxyl compound (e.g. phenol) in the presence of a catalyst comprising a lead compound such as Pb(OAc)₂, Pb(OAc)₄, Pb(OH)₂, PbO₂, PbO, PbCO₃, etc. (Ac is acetyl). The reaction is preferably carried out in the presence of one or more additives selected from phosphines of formula R₁R₂R₃P (R₁WR₃ are alkyl or aryl), chelating agents, and alkali halides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—176932

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 69/96
B 01 J 27/08
31/12
31/22
31/24
C 07 C 68/06

識別記号

庁内整理番号
7055—4H
7059—4G
7059—4G
7059—4G
7059—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 炭酸エステル類の製造法

⑯ 発明者 福岡伸典

倉敷市瀬通3丁目13番1旭化成
工業株式会社内

⑰ 特 願 昭56—61858

⑱ 出 願 昭56(1981)4月24日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 渡辺智也

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

倉敷市瀬通3丁目13番1旭化成
工業株式会社内

明 細 書

1. 発明の名称

炭酸エステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭化合物の存在下に炭酸アルキルエステル類又は炭酸アルキルアリールエステル類を芳香族ヒドロキシ化合物とエステル交換せしめることを特徴とする炭酸アリールエステル類、及び／又は炭酸アルキルアリールエステル類の製造法
- (2) 一般式 $R^1R^2R^3P$ (R^1, R^2 = アルキル基、アリール基) で表わされるホスフィン酸、ホスホネート化合物、アルカリ金属ペロクソ化合物から選ばれた1種又は2種以上の添加剤の共存下に行なり特許請求の範囲第(1)項記載の方法

3. 発明の詳細な説明

本発明はエステル交換法による炭酸エステル類の製造方法に関する。さらに詳しくは、炭酸アルキルエステル類と芳香族ヒドロキシ化合物から炭酸アリールエステル類及び／又は炭酸アルキルアリールエステル類を製造する方法、あるいは、炭

酸アルキルアリールエステル類と芳香族ヒドロキシ化合物から炭酸アリールエステル類を製造する方法に関する。

炭酸アリールエステル類は、1級アミンとの反応によりイソシアネートの前駆体であるカルバミン酸エステル類を製造でき、又ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と反応させることによつて芳香族ポリカーボネートを製造できるので、工業的に有用な化合物である。

従来、この炭酸アリールエステル類は芳香族ヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させることによつて製造されているが、ホスゲンが腐蝕性であること及び腐食性の強い塩化水素系又は塩酸を多量に副生することなどの理由により、ホスゲンを用いない炭酸アリールエステル類の製造法について、近年いくつかの発明がなされている。例えば、パラジウム酸塩及び酸塩の存在下に芳香族ヒドロキシ化合物と、一酸化炭素を反応せしめる方法は、比較的収率も良好であるが、高価なパラジウム酸塩を使用していること、収率を上げるために反応

中に生成してくる水を除く脱水剤を使用しなければならぬこと、一酸化炭素の触媒範囲が広いことから、反応には大過剰の一酸化炭素を使用しなければならないことなど、工業化するためにはを解決しなければならない問題点を含んでいる。一方炭酸エステル類を原料としたエステル交換法に関しては、パラジウム系の触媒を用いて炭酸アルキルエステルをフェノールと反応させる方法及びルイス酸又はアルコキシ金属触媒の存在下に炭酸エステルをフェノール類及びフェノールのカルボン酸エステルと反応させる方法、エポキシ化合物の存在下に炭酸エステルをフェノール類と反応させる方法などが提案されているが、触媒の回収、ルイス酸の腐食性等の触媒そのものの問題点、生成物の分離及び回収率などの問題点が残っており、工業化するためにはこれらの問題点の克服が課題となつてゐる。

そこで本発明者は、炭酸アルキルエステル類を芳香族ヒドロキゲン化合物と反応させて、炭酸アリールエステル類及び／又は、炭酸アルキルアリ

ールエステル類を、腐食性がなく、安価な金属化合物を使用して、容易に製造できる方法について鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、炭酸化合物の存在下に炭酸アルキルエステル類又は炭酸アルキルアリールエステル類を芳香族ヒドロキゲン化合物とエステル交換させることを特徴とする、炭酸アリールエステル類及び／又は炭酸アルキルアリールエステル類の製造法にあり、さらには一般式 $R^1R^2R^3$ (R^1, R^2, R^3 = アルキル基、アリール基) で表わされるホスフィン類、又はオレート化剤又はアルカリ金属ハロゲン化合物から選ばれた1種又は2種以上の触媒剤の共存下にこれらの反応を行なうことを特徴とする炭酸アリールエステル類及び／又は炭酸アルキルアリールエステル類の製造法にある。

本発明で用いられる芳香族ヒドロキゲン化合物とは、一般式 $Ar-OH$ で表わされるものであつて、 Ar は芳香族基を、 OH はヒドロキゲン基を示している。そしてこのヒドロキゲン基は芳香族炭素原子に直接結合しているものである。 Ar 基は芳香族

式または芳香族式の単環、多環または融合多環等であり、そしてまた単結合、二重結合、あるいは三重または多量の基によつて互いに結合された二個またはそれ以上の環式系(単環、多環又は融合多環)であつてもよい。さらにはこれらの環の水素原子が他の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、ニトリル基等によつて置換されているものであつてもよい。

このような芳香族ヒドロキゲン化合物としてはフェノール、メタノール、クレゾールの各異性体類、ナフトールの各異性体類、アニソールの各異性体類、メトキシフェノールの各異性体類、エトキシフェノールの各異性体類、ベンジルフエノールの各異性体類、クロロフェノールの各異性体類、ベンゼンスルホニルフェノールの各異性体類、メチルフェノールの各異性体類、ヒドロキシビリジン及びヒドロキシキノリンの各異性体類が好ましく用いられる。またさらには、これらの芳香族環の水素が前記の置換基によつて、一つまたはそれ以上置換された化合物も、芳香族

ヒドロキゲン化合物として用いることができる。

本発明で使用される炭酸アルキルエステル類とは、一般式 R^1COOR^2 (R^1, R^2 はアルキル基、炭酸基、アールキル基を表わし、 R^1, R^2 はそれぞれ同じものであつても良いし、異なつても良いし、 R^1 と R^2 は環を形成する成分であつても良い。) で表わされるものであり、例えば、シメチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが好ましく用いられる。

これらの炭酸エステル類は、公知の方法、例えば触媒触媒の存在下、相応するヒドロキゲン化合物と一酸化炭素との反応、エポキシ化合物と二酸化炭素との反応などで製造することができる。

又、炭酸アルキルアリールエステル類とは、一般式 R^1COOAr (R^1 及び Ar は前記の通り) で表

られるものであつて、例えば、ノナルフエニルカーボネート、エチルフエニルカーボネート、ノナルナフエニルカーボネート、エチルナフエニルカーボネートなどが好ましく用いられる。このような脂質アリアルアルキルエステルは、本発明の方法によつて脂質アルキルエステル類より容易に得られるが、もちろん他の方法によつて得られたものであつても良い。

本発明の方法において、触媒としては、鉛化合物が用いられる。このような触媒として例えば、 $Pb(OAc)_2$ 、 $Pb(OAc)_4$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $PbCO_3$ 、 $PbBr_2$ 、 PbI_2 、 $Pb(OH)_2$ 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 $PbCO_3$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $PbCO_3$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 PbO_2 、 $(Pb(AcF_3)_2(NO_3)_2)$ 、 $(Pb(AcF_3)_2(SO_3)_2)$ 、 PbS 、 $2Pb(VO_3)_2$ 、 $PbCl_2$ 、 $PbMnO_4$ 、などが好ましく用いられる。(ここで OAc はアセチル基を、 Pb はフエニル基を示す。)

特に好ましいものは、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、 $Pb(OAc)_2$ などである。これらの触媒の使用量は、微量によつて若干異なるが、通常脂質エステル1モルに對

して、0.001~1モル好ましくは0.005~0.25モルの範囲で用いられる。

これらの触媒に共存させることによつて収率の向上や、反応の飽和化が行なえる触媒剤としては、一般式 $R^1R^2R^3P$ (R^1 、 R^2 、 R^3 はアルキル基、アリール基) で示されるホスフィン酸、キレート化試剤、アルカリ金属ハロゲン化合物が用いられる。例えば PPH_3 、 PEt_3 、 PPh_3 、 $P(OH)_3$ 、 PPH_2 、 PPH_2Me 、 $PPHMe_2$ 、アセチルアセトン、エチレンジアミン、2,2'-ビピリジン、シエウ酸シアニオン、ピリジン、1,2,3-トリアミノプロパン、グリジンアニオン、エチレンジアミン四酢酸、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $NaOH$ 、 KOH 等が挙げられる。(ここで Me はメチル基を、 Et はエチル基を、 Ph はフェニル基を示している) これらの触媒剤は少量でも良いが通常触媒に對して同程度か過剰に用いるのが好ましい。

本発明において好ましい触媒と触媒剤の組合せは、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、-アセチルアセトン、 $Pb(OAc)_2$ 、- $LiCl$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、- $LiCl$ 、 $Pb(OAc)_2$ 、- PPH_3 、等であり、特に好ましい触媒と触

媒剤の組合せは、 $Pb(OAc)_2$ 、- $LiCl$ 、 $Pb(OAc)_2$ 、- PPH_3 、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、- $LiCl$ である。

本発明を行なうにあつて芳香族ヒドロキノン化合物の使用量は、特に制限はないが、通常は反応すべきアルキルエステル基に對して等モル以上が用いられ、触媒を兼ねる脂質類に用いてもよい。芳香族ヒドロキノン化合物が触媒を兼ねる場合には、触媒の使用は特に必要ではないが、その他の場合には脂質エステル類及び芳香族ヒドロキノン化合物中で行なつても良い。このような触媒として例えば、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂質又は脂肪族脂肪族化水素、ベンゼン、トルエン、ナフタレン等の芳香族脂肪族化水素、ジエチルエーテル、アトラビドロフタン等のエーテル類、ノチレンジアミド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類及び芳香族ハロゲン化合物、アトロン、アルデヒド等があげられる。

本発明を実施するに當り、反応温度は用いられる触媒エステル、芳香族ヒドロキノン化合物、及び触媒系の微量によつて異なるが、通常50~250℃、

好ましくは100~200℃の範囲内で行なわれる。また反応圧力は通常大気圧下で行なわれるが、必要に応じて加圧下、又は減圧下に反応を行なつても差し支えない。また副生するアルコール類を除去する目的で不活性な溶媒剤、例えばヘキサン、ヘリウムなどの不活性ガスあるいは、反応温度よりも低沸点の脂肪族炭化水素類を反応系中に導入することも好ましい方法である。

本発明における反応時間は、反応条件によつて異なるが、数分~数十時間、通常は1~10時間である。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

ノナルカーボネート4 mmol (3.6g)、フェニール 2.5 mmol (2.35g)、 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 0.33 mmol (2.5g)、 $LiCl$ 1 mmol (4.1g) を冷却管付25mlサスフラスコに入れ100℃で4時間反応させたところ、ノナルフエニルカーボネート1.05

mmol (27.2%)を得た。

実施例2

実施例1の条件でジエチルカーボネート 4 mmol (37.2%)を4時間反応させたところジエチルフェニルカーボネート 1.0 mmol (23%)を得た。

実施例3

実施例1と同条件でエチレンカーボネート 4 mmol (35.6%)を反応させたところ、ジフェニルカーボネートが 0.604 mmol (20.4%)で得られた。

実施例4

実施例1と同条件で、フェノールの代わりにトールエンフェノールを 25 mmol (5.3%)を用いて反応させたところノルボルブエンフェノールカーボネートが 1.3 mmol (30%)で得られた。

実施例5～16

実施例1の条件下で種々異なる触媒系を用いた場合の反応の結果を表1に示す。触媒添加剤は、1 mmol 添加した。

表 1

実施例	触媒系	触媒添加剤	MPO収率(%) ¹⁾	DPO収率(%) ²⁾
5	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbO}_2$		15.3	0
6	"	-acet	15.0	"
7	"	-NaCl	15.8	"
8	$\text{Pb}(\text{OAc})_2$		10.8	"
9	"	-LiCl	12.6	"
10	"	-PPb ₂	9.5	1.9
11	"	-Pb ₂	8.7	0
12	"	- $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	10.5	"
13	PbO		9.4	"
14	PbO ₂		7.5	"
15	$\text{Pb}(\text{OH})_2$		9.8	"
16	PbOCl ₂		9.0	"

1) MPO: メチルフェニルカーボネート 2) DPO: ジフェニルカーボネート

実施例17

触媒添加剤 2.5 mmol ナスフラスコに、 $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbO}_2$ 0.33 mmol (23.6%)、フェノール 25 mmol (235.0%)、ジエチルメチルカーボネート 4 mmol (36.8%)を入れ 150℃で4時間反応させたところジフェニルカーボネートを 1.44 mmol (36%)で得た。

実施例18～22

触媒をPbの量にして 1 mmol (触媒添加剤 1 mmol)の存在下に、ジエチルメチルカーボネート 4 mmol (36.8%)とフェノール 25 mmol (235.0%)を 150℃で4時間反応させた結果を表2に示す。

表 2

実施例	触媒系	触媒添加剤	DPO収率(%)
18	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbO}_2$	-LiCl	42.0
19	"	-PPb ₂	22.8
20	$\text{Pb}(\text{OAc})_2$		19.8
21	"	-PPb ₂	24.6
22	"	-LiCl	27.0